

# Photozellen mit Energieumwandlung nach Pflanzenart : neuartige Injektionsolarzellen : sie funktionieren auf der Grundlage von Farbstoff-sensibilisierten nanokristallinen Halbleiterfilmen

Autor(en): **Bonhôte, Pierre / Kay, Andreas / Grätzel, Michael**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins, des Verbandes Schweizerischer Elektrizitätsunternehmen = Bulletin de l'Association Suisse des Electriciens, de l'Association des Entreprises électriques suisses**

Band (Jahr): **87 (1996)**

Heft 7

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-902310>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Herkömmliche Solarzellen wandeln Licht in Elektrizität um, indem sie den an der Grenzfläche zweier Halbleiter auftretenden photoelektrischen Effekt ausnützen. Im Gegensatz dazu erfolgt in einer neuen Art von Solarzellen die Umwandlung von Licht in elektrische Energie mittels Redoxprozessen, ähnlich wie sie in der natürlichen Photosynthese ablaufen. Der vorliegende Artikel beschreibt den Mechanismus solcher Zellen und zeigt, dass auch diese Technologie für einen zukünftigen Grosseinsatz der Photovoltaik zur Energiegewinnung in Frage kommen könnte.

# Photozellen mit Energieumwandlung nach Pflanzenart

**Neuartige Injektionsolarzellen – sie funktionieren auf der Grundlage von Farbstoff-sensibilisierten nanokristallinen Halbleiterfilmen**

■ Pierre Bonhôte, Andreas Kay und Michael Grätzel

Im Aufbau sind konventionelle Solarzellen nichts anderes als grossflächige Halbleiterdioden mit einer lichtexponierten Sperrschicht, an der Licht in elektrische Energie umgewandelt wird. Sie stehen somit Transistoren und integrierten Schaltkreisen nahe. Die Halbleiter-Grenzfläche erfüllt dabei gleichzeitig die Aufgabe der Lichtabsorption und der Trennung der daraus resultierenden elektrischen Ladungsträger (Elektron-Loch-Paar). Für einen hohen Wirkungsgrad der Umwandlung von Licht in Energie erfordert dies Materialien höchster Reinheit und die Abwesenheit von Fehlstellen, da sonst die meisten der entstandenen Elektronen und Löcher wieder miteinander rekombinieren würden, anstatt über einen äusseren Stromkreis Arbeit zu leisten. Die Herstellung solcher Solarzellen ist heute noch aufwendig und kostenintensiv, was ihrem grosstechnischen Einsatz zur Elektrizitätserzeugung bis jetzt entgegensteht.

Nach einem anderen Prinzip funktionieren die im vorliegenden Artikel näher beschriebenen photoelektrochemischen Solarzellen. Bei diesen schwerpunktmässig am Institut de Photonique et Interfaces der Eidgenössischen Technischen

Hochschule in Lausanne (EPFL) entwickelten Zellen [1; 2] finden Lichtabsorption und Ladungsträgertrennung in getrennten Prozessen statt. Dank vergleichsweise kostengünstigen Ausgangsmaterialien und einer (wenigstens zur Herstellung von Prototypen) relativ einfachen Technologie haben aus heutiger Sicht auch solche Solarzellen das Potential, einst zur Stromerzeugung in grossem Stil eingesetzt zu werden. Wie aus der nachfolgenden Darstellung geschlossen werden kann, sind aber auch bei dieser Technologie noch weitere grosse Entwicklungsanstrengungen notwendig.

## Photovoltaik mit Farbstoff-sensibilisierten Halbleiterfilmen

### Das Funktionsprinzip

Das generelle Funktionsprinzip des heute wohl am weitesten entwickelten Injektionsolarzellentyps, der in vielen Teilen Prozesse der natürlichen Photosynthese imitiert, lässt sich anhand von Bild 1 beschreiben. Der eigentliche photoelektrische Effekt findet an einem geeignet gewählten Farbstoff *S* (Sensibilisator) statt, der als monomolekulare Schicht auf der Oberfläche eines Halbleiters (*c*) aufgetragen ist. Durch die Absorption eines Photons wird ein Farbstoffmolekül aus dem Grundzustand in einen angeregten

#### Adresse der Autoren:

Dr. Pierre Bonhôte, Dr. Andreas Kay und Prof. Dr. Dr. h.c. Michael Grätzel, Institut de Photonique et Interfaces (ICP II), Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne, 1015 Lausanne.

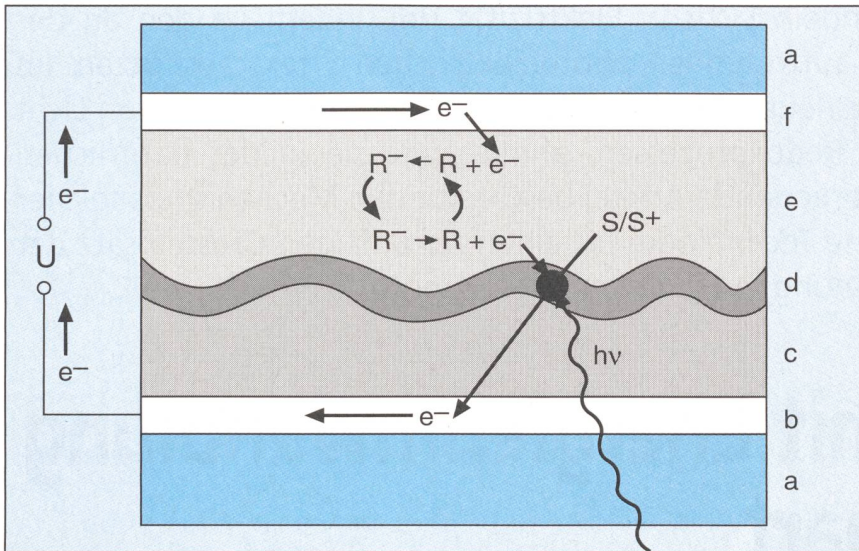


Bild 1 Aufbau einer Farbstoff-Solarzelle

- a Glas
- b für Licht transparente, elektrisch leitende Schicht (Elektrode)
- c Halbleiter (TiO<sub>2</sub>)
- d monomolekulare Schicht eines geeigneten Farbstoffes S (S<sup>+</sup> ionisiertes Farbstoffmolekül)
- e Elektrolyt mit Redoxmediator R/R<sup>-</sup>
- f elektrisch leitende, für Licht transparente Schicht (Gegenelektrode)
- hν Photon mit der Energie hν

Zustand S\* versetzt (gleichbedeutend mit der Aussage, dass eines seiner Valenzelektronen auf ein höheres Energieniveau angehoben wird; siehe unten). Aus diesem Zustand heraus gelingt es dem Farbstoffmolekül, ein (das) Elektron in das Leitungsband des Halbleiters zu injizieren, wobei es selber gleichzeitig in den ionisierten Grundzustand S<sup>+</sup> übergeht.

Das injizierte, im Leitungsband des Halbleiters frei bewegliche Elektron hat nun im Prinzip die Möglichkeit, über einen äusseren Stromkreis elektrische Arbeit zu leisten oder wieder auf das ionisierte Farbstoffmolekül zurückzufallen (Rekombination). Bevor es aber zu einer solchen Rekombination kommen kann, versetzt ein Redoxmediator (R/R<sup>-</sup>) das Farbstoffmolekül unter Abgabe eines Elektrons (innert etwa 10 ns) wieder in den neutralen Grundzustand zurück und verhindert damit die Rekombination. Eine effiziente Regeneration der Farbstoffmoleküle – wie sie in den hier beschriebenen Farbstoffzellen auch erreicht wird – ist wichtig und grundlegend für diese Art von Solarzellen, um einen möglichst hohen Grad der Umwandlung von absorbierten Photonen in Leitungselektronen (und eine hohe Stabilität) zu erreichen.

Die erzeugten Leitungselektronen sind somit gezwungen, über den Halbleiter c zur Elektrode b und von da unter Abgabe elektrischer Energie über den äusseren Stromkreis zur Gegenelektrode f zu fließen. Der Stromkreis wird schliesslich geschlossen, indem der durch den Farbstoff

zu R oxidierte Mediator zur Gegenelektrode diffundiert, dort zu R<sup>-</sup> reduziert wird (also ein Elektron aufnimmt) und anschliessend wieder zur Farbstoffschicht zurückdiffundiert.

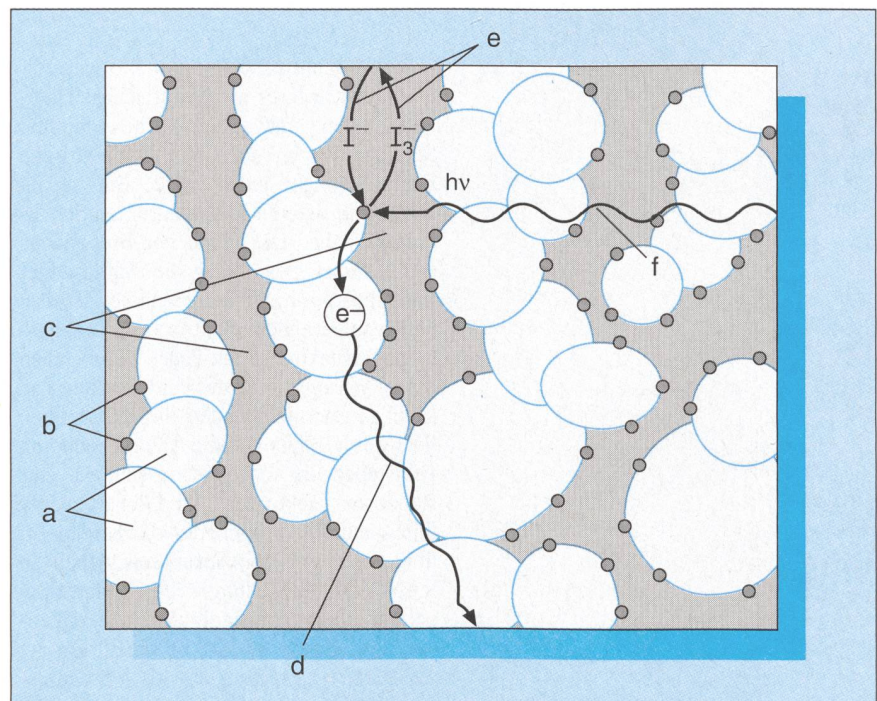


Bild 2 Hoher photoelektrischer Umwandlungsgrad in Farbstoffzellen dank Nanostruktur

- a TiO<sub>2</sub>-Nanokristalle (φ ≈ 20 nm)
- b Farbstoffmoleküle
- c Elektrolyt mit Jodid-Trijodid (I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>) als Redoxmediator
- d Diffusion des Leitungselektrons e<sup>-</sup> zur negativen Elektrode
- e Ladungstransport durch Redoxpaar I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> zwischen dem Farbstoffmolekül und der Gegenelektrode
- f Photon mit der Energie hν

### Hohe photoelektrische Umwandlungsrate dank Nanostruktur

Eine einfache Farbstoff-Solarzelle mit einer praktisch ebenen Halbleiterschicht nach Bild 1 hätte einen äusserst schlechten Wirkungsgrad. Eine monomolekulare Schicht des Sensibilisators auf einer glatten Oberfläche absorbiert im photovoltaisch relevanten Wellenlängenbereich höchstens 2% des einfallenden Lichtes. Eine dicker aufgetragene Schicht des Farbstoffes, wie es vielleicht naheliegender ist, könnte zwar die Lichtabsorption erhöhen, brächte aber keinen zusätzlichen Beitrag zur Elektronenausbeute. In den hier vorgestellten Farbstoffzellen wird dieses Problem in einer anderen Art und Weise gelöst, nämlich durch die Anwendung eines nanostrukturierten porösen Filmes von sehr hoher Oberflächenrauigkeit und hoher Porosität, mit dem Ziel, die aktive Oberfläche der monomolekularen Schichten auf ein Vielfaches zu vergrössern (Bild 2).

Grundlegend für das gute Funktionieren dieser Nanostruktur ist die Tatsache, dass sowohl der verwendete Halbleiter als auch der Elektrolyt (oder Lochleiter) für das Licht transparent sind. Hingegen wird das Licht in der nanokristallinen Struktur sehr stark gestreut. Wird also Licht in einen solchen schwammartigen, auch auf seinen inneren Oberflächen sensibilisierten Halb-

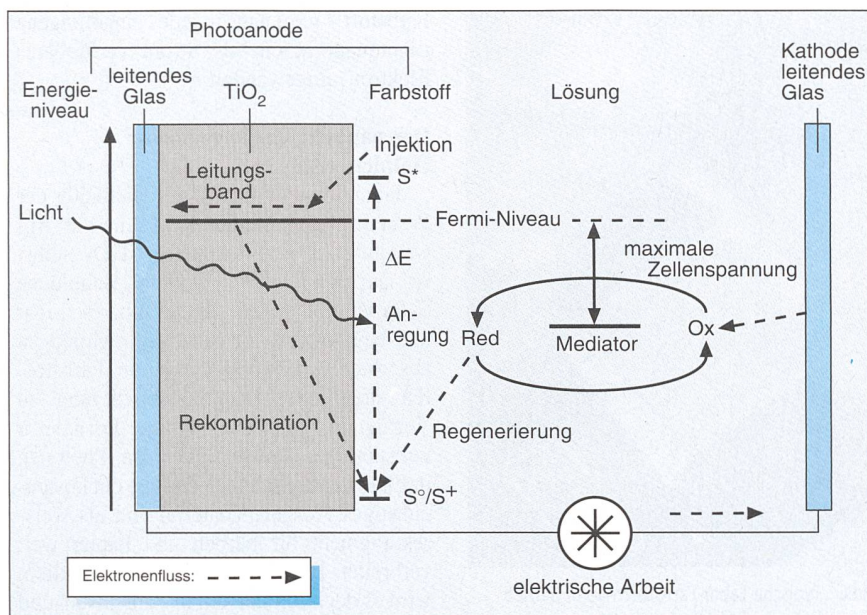


Bild 3 Energieschema einer Farbstoffzelle

Durch Absorption eines Lichtphotons geht der Farbstoff vom elektronischen Grundzustand  $S^0$  in den angeregten Zustand  $S^*$  über. Er injiziert ein Elektron in das Leitungsband des Halbleiters ( $TiO_2$ ) und kehrt damit in den oxidierten Grundzustand ( $S^+$ ) zurück. Durch eine rasche Reduktion von  $S^+$  in den Grundzustand  $S^0$  (Regeneration) durch einen Mediator (Red) wird eine Rekombination verhindert. Der oxidierte Mediator (Ox) wird schliesslich an der Gegenelektrode wieder reduziert. Die maximal verfügbare Spannung entspricht der Differenz zwischen dem Fermi-Niveau des Halbleiters und dem Redoxpotential des Mediators.

leiter eingestrahlt, so durchdringt es auf seinem Weg Hunderte der adsorbierten Farbstoffschichten, an denen der photoelektrische Effekt stattfinden kann. In der Praxis wird auf diese Weise ein hoher Grad der Lichtabsorption und der photoelektrischen Umwandlung erreicht.

### Die Kennlinien von Farbstoff-Solarzellen

Solarzellen lassen sich generell charakterisieren durch ihre Strom-Spannungskennlinien, welche unter standardisierten Lichteinstrahlungsverhältnissen gemessen werden (siehe weiter unten). Eckwerte sind dabei der gemessene Kurzschlussstrom  $I_{sc}$ , die Leerlaufspannung  $U_{oc}$ , der sogenannte Füllfaktor  $F$  sowie der mit diesen drei Grössen in direktem Zusammenhang stehende Wirkungsgrad  $\eta$ .

Der Kurzschlussstrom  $I_{sc}$  einer Farbstoff-Solarzelle hängt direkt zusammen mit der Stromausbeute, das heisst mit dem Verhältnis vom gemessenen elektrischen Strom zum einfallenden Photonenfluss bei kurzgeschlossenen Elektroden. Er ist um so höher, je grösser der globale Absorptionsgrad des Lichts in den Sensibilisator-schichten ist und je mehr der photoinduzierten Elektronen der Rekombination entgehen und damit in den externen Stromkreis gelangen.  $I_{sc}$  hängt im weiteren von der Anregungsenergie des Farbstoffs  $\Delta E$  ab (Bild 3). Nur Photonen mit einer Energie  $h\nu > \Delta E$  können je ein Elektron in das Leitungsband des Halbleiters injizieren,

während Photonen mit kleinerer Energie keinen Beitrag zum Photostrom bringen.

Die an der Zelle maximal verfügbare Leerlaufspannung  $U_{oc}$  ist durch die Differenz zwischen dem Quasi-Fermi-Niveau des Halbleiters unter Belichtung und dem

Redoxpotential des Mediators gegeben. Im momentanen Entwicklungsstadium der Zelle liegt sie zwischen 0,7 und 0,8 V. Das ist wesentlich niedriger als die Anregungsenergie des derzeit benutzten Sensibilisators, die etwa 1,5 eV beträgt. Eine realistische Abschätzung der unvermeidlichen (Entropie-)Verluste ergibt für die Maximalspannung einen Wert von rund 1,1 V. Dieser Wert sollte durch eine bessere Abstimmung der Energieniveaus des Sensibilisators mit denen des Mediators erreichbar sein. Durch eine solche Verbesserung könnte der Wirkungsgrad der Zelle praktisch verdoppelt werden.

Solarzellen werden normalerweise weder im Kurzschluss noch im Leerlauf betrieben, sondern in jenem Punkt der Kennlinie, in dem die maximale Leistung ( $P_{max}$ ) abgegeben wird. Als Qualitätsmerkmal von Solarzellen wird daher auch der sogenannte Füllfaktor  $F = P_{max} / U_{oc} \cdot I_{sc}$  spezifiziert. Er gibt an, wie sehr die Strom-Spannungs-Kennlinie von einer idealen Rechteckform abweicht oder, in anderen Worten, wie stark die Zellenspannung gegenüber  $U_{oc}$  absinkt, wenn ein Strom fliesst. Dieser Spannungsabfall ist die Folge von Leitungsverlusten im Stromkreis der Zelle (elektrischer Widerstand in den Elektroden und den Zuführungen, aber auch im Halbleiter und im Elektrolyt).

Die Eigenschaften von Solarzellen auf der Grundlage Farbstoff-sensibilisierter nanokristalliner Halbleiterfilme hängen so-

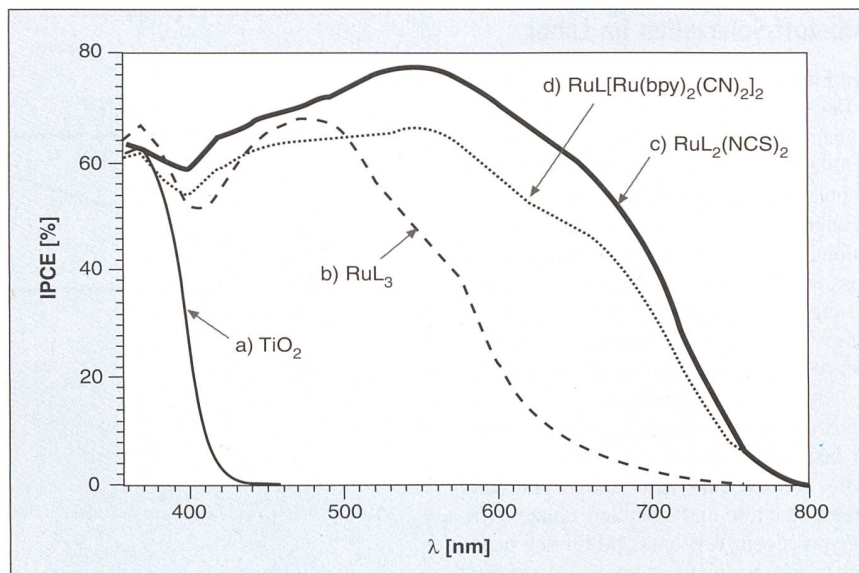


Bild 4 Aktionspektren nanokristalliner Farbstoffzellen

- a)  $TiO_2$ , nicht sensibilisiert
- b)  $TiO_2$ , sensibilisiert durch  $RuL_3$
- c)  $TiO_2$ , sensibilisiert durch  $RuL_2(NCS)_2$  (im folgenden als Farbstoff 1 bezeichnet)
- d)  $TiO_2$ , sensibilisiert durch  $RuL[Ru(bpy)_2(CN)_2]_2$ , wobei L = 2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylat und bpy = 2,2'-Bipyridin
- $\lambda$  Wellenlänge des Lichtes
- IPCE Wirkungsgrad der Umwandlung einfallender Photonen in Elektronen
- IPCE ist definiert durch die Formel  $IPCE(\lambda) = 1240 I_{sc} / \lambda \Phi$ , wobei  $I_{sc}$  der Kurzschlussstrom in  $\mu A/cm^2$  ist und  $\Phi$  der einfallende Strahlungsfluss in  $W/m^2$ .



Bild 5 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines nanokristallinen TiO<sub>2</sub>-Filmes

mit kritisch ab von den verwendeten Stoffen und ihren Strukturen, die ihrerseits wiederum wesentlich durch die Herstellertechnologie bestimmt werden. Damit ergeben sich unzählige Möglichkeiten, solche Zellen zu optimieren. Im folgenden Kapitel wird näher auf die Herstellung und die Eigenschaften von Zellen eingegangen, die etwa dem heutigen Stand dieser Technologie im Labor entsprechen.

## Stand und Entwicklung von Farbstoff-Solarzellen im Labor

### Der Farbstoff

Der Farbstoff stellt das Schlüsselement einer photoelektrochemischen Solarzelle dar. Er muss ein möglichst breites Lichtabsorptionsspektrum aufweisen und im angeregten Zustand ein Elektron in den Halbleiter injizieren können. Schliesslich muss er eine exzellente Stabilität besitzen, um die zehn, ja hundert Millionen Anregungs-Oxidations-Reduktions-Zyklen zu überstehen, die er während der angestrebten, mindestens 20jährigen Lebensdauer der Solarzelle durchmachen muss. Viele der bisher untersuchten organischen Farbstoffe werden innerhalb einiger tausend Zyklen zerstört und kommen daher nach gegenwärtigem Wissensstand für den praktischen Einsatz nicht in Frage. Als ausgezeichnete Kandidaten haben sich hingegen Übergangsmetallkomplexe, insbesondere von Ruthenium und Osmium, herausgestellt. Eine enorme Anzahl stark lichtabsorbierender Komplexe dieser Metalle sind in den letzten zwanzig Jahren synthetisiert worden. Aufgabe der Chemiker war dabei, Derivate herzustellen, die den Anforderungen der photovoltaischen Zelle entspre-

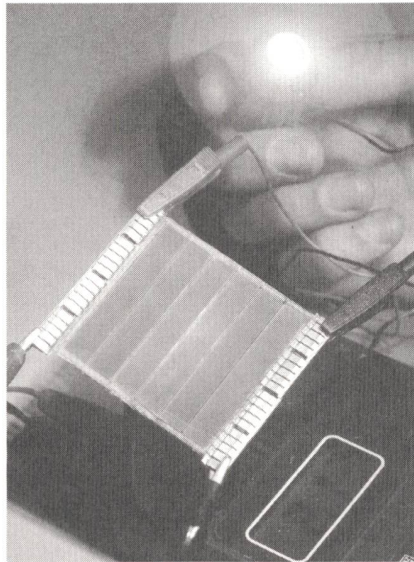


Bild 6 Typische Labor-Farbstoffzelle in Betrieb

chen. Die bisher leistungsfähigsten Farbstoffe sind vom Typ *cis*-X<sub>2</sub>-bis(2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylat)-Ruthenium(II), mit X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup> und SCN<sup>-</sup>. Der Komplex mit X=SCN<sup>-</sup> zeigt, dank seines breiten Absorptionsspektrums und der langen Lebensdauer des angeregten Zustandes, die bisher höchsten Wirkungsgrade.

Bild 4 gibt die Aktionsspektren von mit verschiedenen Rutheniumkomplexen sensibilisierten nanokristallinen Solarzellen wieder. Im Absorptionsmaximum von

Farbstoff I wird nahezu jedes eingefangene Lichtquant in ein als Strom verfügbares Elektron umgewandelt.

### Der nanostrukturierte poröse Halbleiterfilm

Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) ist der Halbleiter der Wahl für nanostrukturierte Filme zur Anwendung in Farbstoffzellen. TiO<sub>2</sub> selbst ist aufgrund seiner breiten Bandlücke (3,2 eV) transparent für sichtbares Licht und beginnt erst im nahen Ultraviolett zu absorbieren. Eine Vielzahl von Farbstoffen steht zu seiner Sensibilisierung zu Verfügung, von denen einige die nahezu vollständige Umwandlung von Photonen in Elektronen erlauben. TiO<sub>2</sub> ist ein kostengünstiges Ausgangsmaterial und als weisses Pigment für Farben und Papier weit verbreitet. Es ist biologisch unbedenklich, wird es doch seit langem in Zahnpasten und anderen kosmetischen Artikeln eingesetzt. Die Herstellung nanostrukturierter Filme auf einem leitenden Glassubstrat im Labor erfolgt in standardmässigem Siebdruck mit einer mittels Sol-Gel-Technik hergestellten kolloidalen Suspension, gefolgt von einer Feuerung bei 450 °C, um die Teilchen zu versintern. Die Sinterung muss so erfolgen, dass einerseits der Zusammenhalt des Filmes sichergestellt ist, aber andererseits auch eine genügende Porosität verbleibt, welche die notwendigen Diffusionsprozesse im Elektrolyt ermöglicht. Der Korngrösse der Sinterteilchen im Nanometermass-

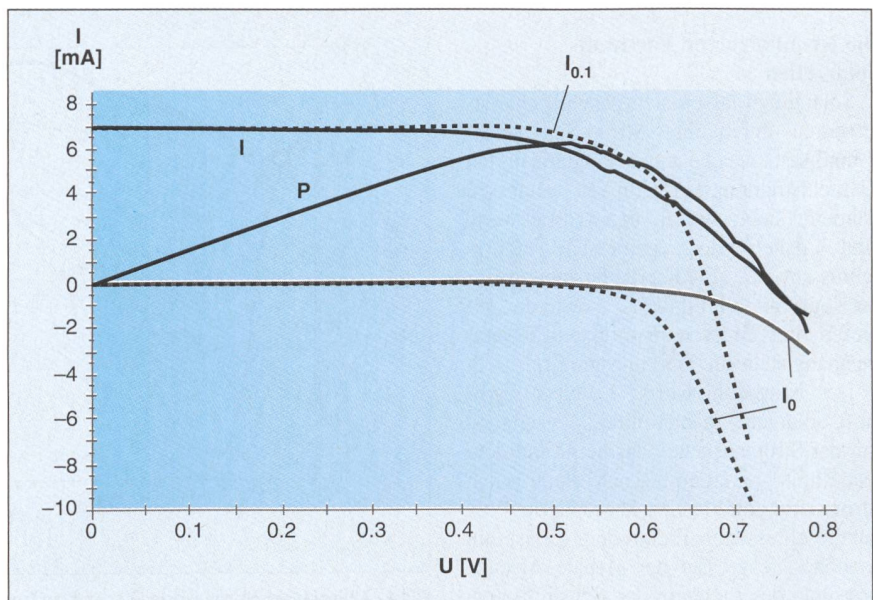


Bild 7 Strom-Spannungs-Kennlinien einer typischen Labor-Farbstoffzelle

- I Photostrom unter simuliertem Sonnenlicht entsprechend AM 1,5. Kenndaten aus dieser Kurve:  $I_{sc} = 20,5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $U_{oc} = 735 \text{ mV}$ ,  $FF = 0,61$ ,  $\eta = 9,18\%$
- $I_{0,1}$  Photostrom unter simuliertem Sonnenlicht entsprechend einem Zehntel von AM 1,5. Kenndaten aus dieser Kurve (punktierte Kurve; I-Werte mit Faktor 10 multipliziert):  $I_{sc} = 2,07 \text{ mA/cm}^2$ ,  $U_{oc} = 667 \text{ mV}$ ,  $FF = 0,77$ ,  $\eta = 10,57\%$
- $I_0$  Dunkelstromwerte (punktierte Kurve: I-Werte mit Faktor 10 multipliziert)
- U Zellenspannung
- P Zellenleistung, für Kurve I berechnet

stab (10–30 nm) verleiht dem Film einen Oberflächenrauigkeitsfaktor von etwa 100 pro Mikrometer Schichtdicke. Dies bedeutet, dass eine nanostrukturierte Schicht von 10 µm Dicke eine 1000fach grössere Oberfläche besitzt als ein glatter Film. Bild 5 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines derart hergestellten nanostrukturierten Filmes.

### Der Redoxmediator

Wie weiter oben bereits erwähnt wurde, hängt der Wirkungsgrad einer Farbstoff-Solarzelle auch stark von den Eigenschaften des Redoxmediators ab (Redoxpotential). Die Wahl des Elektrolyts ist zudem bestimmend für den erlaubten Temperaturbereich solcher Zellen. Als optimal bezüglich Wirkungsgrad und erlaubtem Einsatztemperaturbereich zwischen –20 und 80 °C haben sich Schmelzsalze, die das Redoxpaar Jodid-Trijodid ( $I^-/I_3^-$ ) als Mediator enthalten, erwiesen (Schmelztemperatur des Elektrolyts: –50 °C).

### Die Elektroden

Die Elektroden bestehen aus Glas mit einer elektrisch leitenden Oxidschicht. Auf der Oberfläche der Gegenelektrode ist zusätzlich eine hauchdünne Platinschicht (5–10 µg/cm<sup>2</sup>) aufgetragen, welche als Katalysator für die Reduktion des Mediators ( $I_3^- + 2 e^- \rightarrow 3 I^-$ ) dient. Untersuchungen haben gezeigt, dass mit einem neu entwickelten Platinisierungsverfahren eine Schicht von sehr guter elektrokatalytischer Aktivität hergestellt werden kann, die im Gegensatz zu galvanisch oder durch Sputtern abgeschiedenen Schichten weitgehend unempfindlich ist gegen anodische Korrosion. Das Platin kann auch durch Kohlenstoff ersetzt werden.

### Zellenherstellung

Für die Herstellung von Farbstoff-Solarzellen im Labor sind keinerlei technisch aufwendige Verfahren erforderlich. Die Herstellung eines nanostrukturierten TiO<sub>2</sub>-Filmes wurde bereits beschrieben. Zu seiner Sensibilisierung genügt es, den TiO<sub>2</sub>-Film in die gewählte Farbstofflösung zu tauchen und diese eindringen zu lassen. Die Gegenelektrode wird anschliessend daraufgelegt und der verbleibende Zwischenraum mit dem Elektrolyt, das den Redoxmediator enthält, gefüllt. Nach Abdichtung der Ränder ist die Zelle fertiggestellt und funktionstüchtig.

### Kennlinien von Laborzellen

Eine typische Strom-Spannungs-Charakteristik von im Labor hergestellten nanokristallinen Zellen, welche mit dem Farbstoffkomplex *1* sensibilisiert und Jodid-Trijodid als Redoxmediator verwenden

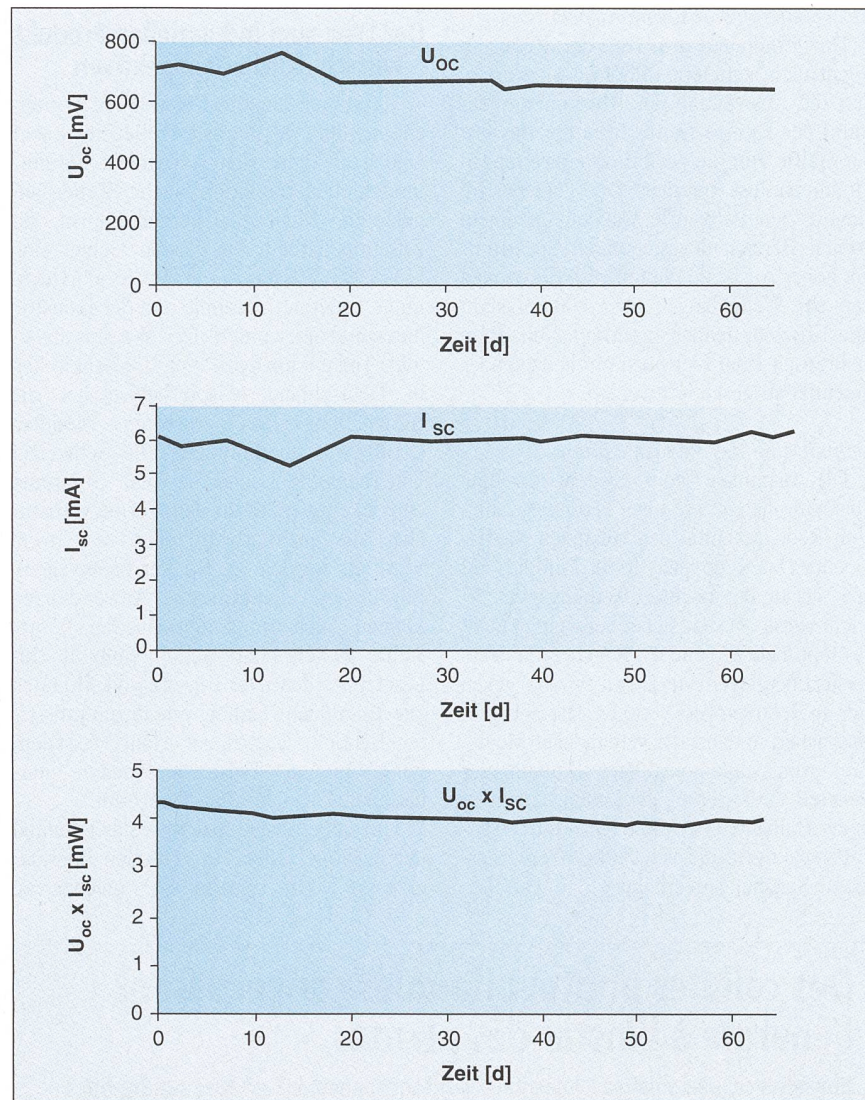


Bild 8 Langzeitstabilität von Farbstoffzellen

$I_{sc}$  Kurzschlussstrom,  $U_{oc}$  Leerlaufspannung

Die Messungen erfolgten bei einer Bestrahlung mit simuliertem Sonnenlicht entsprechend AM 1,5. Verglichen mit normalen Umgebungsbedingungen ist die Alterung sieben- bis zehnfach akzeleriert, da mit Dauerbestrahlung die solare Peak-Leistung eingestellt wird. Auch nach zusätzlich 40 Tagen Dauerbestrahlung war keinerlei Degradierung der photovoltaischen Leistung zu beobachten.

(Bild 6), zeigt das Bild 7. Die Kurven wurden an den Zellen unter simuliertem Sonnenlicht der spektralen Verteilung AM 1,5 (entsprechend einem Sonnenstand von 42° über dem Horizont) mit einer Bestrahlungsstärke von 100 mW/cm<sup>2</sup> gemessen.

### Stabilität von Farbstoff-Solarzellen

Von Solarzellen wird erwartet, dass sie während mindestens zwanzig Jahren ohne wesentliche Qualitätseinbusse Strom liefern. Das beschriebene System wurde einer Langzeitbelichtung ausgesetzt, bei welcher der Farbstoff 100 Millionen Zyklen durchmachte, was einer Sonnenbestrahlung während 20 Jahren in der Schweiz entspricht. Es wurde kein nennenswerter Leistungsabfall festgestellt, was die ausserordentliche

Stabilität des Farbstoffes *1* als auch die des Systems als eines Ganzen beweist. Bild 8 zeigt ein Beispiel einer solchen Stabilitätsmessung, die über 1500 Stunden durchgeführt wurde. Es wurde weder an der Spannung noch am Strom oder am Wirkungsgrad eine nennenswerte Änderung beobachtet. Auch unter Belichtung während 1000 zusätzlichen Stunden blieb das System stabil.

### Weiterentwicklung – wissenschaftliche Perspektiven

Zurzeit konzentriert sich die Forschung im Institut de Photonique et Interfaces der EPFL vor allem auf die Verbesserung des Wirkungsgrades der nanokristallinen Zelle. Zu diesem Zweck werden zwei Arbeitsrichtungen verfolgt.

*Ausweitung des Absorptionsspektrums*

Die Erhöhung des von der Zelle im Sonnenlicht gelieferten Photostromes erfordert die Ausweitung des Absorptionsspektrums des Farbstoffes ins Infrarote, das fast zur Hälfte zum auf der Erde eintreffenden Strahlungsfluss beiträgt. Die gegenwärtig eingesetzten Farbstoffe wandeln in einem breiten Bereich des sichtbaren Spektrums mit hoher Ausbeute Photonen in Elektronen um; bei Wellenlängen über 800 nm sinkt ihre Effizienz jedoch rasch auf Null. Rein theoretisch kann hier noch ein bedeutendes Potential ausgeschöpft werden.

*Optimierung des Redoxmediators*

Die maximale vom System erzeugte Spannung hängt, wie oben bereits erwähnt, vom Redoxpotential des benutzten Mediators ab. Das Redoxpaar Jodid-Triiodid, mit dem bisher der höchste Wirkungsgrad erreicht wurde, besitzt sicher bei weitem nicht das optimale Potential (Regenerationsrate versus Energieverluste). Etwa 500 mV gehen hier im Redoxprozess verloren. Die Entwicklung neuer, miteinander verbundener Mediatoren von supramolekularer Struktur zur weiteren Verbesserung der Ladungstrennung an der Halbleiteroberfläche bietet interessante Perspektiven, die von Farbstoffzellen erzeugte Spannung zu erhöhen.

**Der Weg zum industriellen Produkt – wirtschaftliche Perspektiven**

Zusätzlich zur oben erwähnten Weiterentwicklung der Farbstoffzellen im Labor sind auch die ersten Aktivitäten für eine industrielle Produktion solcher Zellen angelaufen. Mehrere Übereinkommen zur Zusammenarbeit auf diesem Gebiet sind seit 1993 zwischen der Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne und der Industrie unterzeichnet worden. Der Wissenschafts- und Technikumpark von Gelsenkirchen in Deutschland beispielsweise hat die Entwicklung von grösseren Modulen (>100 W<sub>p</sub>) übernommen. Die Schweizer Unternehmen Leclanché und Solaronix entwickeln Geräte für den Normalverbraucher, die aus Farbstoffzellen mit Strom versorgt werden (z. B. Personenwaage). Für gewisse elektronische Anwendungen können auch im Labormassstab hergestellte Zellen heute schon sinnvoll eingesetzt werden. Der Einsatz von Modulen zur Energieanwendung im dezentralisierten Bereich (Dachziegel, Häuserfassaden) wird von Glas Trösch und einem internationalen Konsortium angestrebt.

Um sichere Aussagen über das Potential der Farbstoffzellen zur zentralen Energieerzeugung im grossen Stil machen zu

können, fehlt heute noch die industrielle Erfahrung. Erst aufgrund konkreter Herstellungsverfahren für die Grossproduktion werden sich die erreichbaren Kosten solcher Zellen zuverlässig abschätzen lassen. Hingegen existieren zu dieser Frage bereits Studien, welche den Farbstoffzellen für einen solchen Einsatz grosse Chancen einräumen. Die guten Aussichten basieren vor allem auf der Tatsache, dass die Ausgangsmaterialien für solche Zellen relativ günstig sind und reichlich zur Verfügung stehen. Titandioxid, dessen Weltjahresproduktion bei einer Million Tonnen liegt, wird zum Preis von 1 \$/kg gehandelt. Der nanokristalline Film benötigt 18 g/m<sup>2</sup> für eine Schichtdicke von 10 µm. Ruthenium ist wesentlich teurer, aber der Bedarf ist sehr gering und schlägt mit nur 0,07 \$/m<sup>2</sup> zu Buche. – Eine der erwähnten Studien für die industrielle Produktion nanokristalliner Farbstoffzellen hat das Triangle Research Institute in North Carolina (USA) angefertigt; sie sieht voraus, dass in einer rationellen Produktion die Modulkosten langfristig aller Voraussicht nach bis gegen 0,60 \$/W<sub>p</sub> oder tiefer gesenkt werden können. Zu ähnlichen Schlüssen kommen G. Smestad et al. [3], die für in Grossproduktion hergestellte Farbstoffzellen, bei einem Wirkungsgrad von 10%, Modulkosten von 0,48 bis 0,64 \$/W<sub>p</sub> als realistisch ansehen.

Die Möglichkeit, verschiedene Parameter der Farbstoffzellen im Hinblick auf ihre Anwendung zu optimieren, eröffnet aber auch die Aussicht auf zahlreiche weitere Anwendungsgebiete. Die Dicke des nanokristallinen Filmes beispielsweise bestimmt, wieviel Licht absorbiert wird, angefangen von 10 µm für Hochleistungsanwendungen (100% Absorption des Lichtes und maximaler Wirkungsgrad) bis hinunter zu 0,3 µm (mit dem Vorteil, dass die Zellen durchsichtig sind), beispielsweise für Uhrenlinsen oder gar «stromerzeugende Fensterscheiben». Natürlich kann auch die Farbe durch Einsatz entsprechender Farbstoffe beliebig gewählt werden, was ihren Einsatz in vielen Konsumartikeln attraktiv macht. Im Zentrum des Interesses wird aber immer die Aussicht stehen, mit einer einfachen, kostengünstigen und umweltverträglichen Solarzelle den Weg für eine breitere Nutzung der Sonnenenergie ebnen zu können.

**Literatur**

[1] M. Grätzel and P. Liska: Photoelectrochemical cells and process for making same. U.S. Patent 5,084,365, 1992.  
 [2] B. O'Regan and M. Grätzel: A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. Nature 353(1991), p. 737-739.  
 [3] G. Smestad, C. Bignozzi and R. Argazzi: Testing of dye sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells I: Experimental photocurrent output and conversion efficiencies. Solar En. Mat. Solar Cells 32(1994), p. 259-272.

**Des cellules photovoltaïques convertissent l'énergie à l'instar des plantes**

**Nouvelles cellules solaires à injection – leur fonctionnement est basé sur des films semi-conducteurs nanocristallins à colorant sensibilisateur**

Les cellules solaires traditionnelles utilisent pour la conversion de la lumière en électricité l'effet photoélectrique présent à l'interface de deux semi-conducteurs. Contrairement à cela, de nouvelles cellules solaires réalisent cette conversion par des processus redox, de manière analogue à ceux qui se déroulent dans la photosynthèse naturelle. Le présent article décrit le mécanisme utilisé par ces cellules et montre que cette technologie pourrait aussi intervenir dans une future utilisation à grande échelle de la photovoltaïque pour la production d'énergie.

Le principe de fonctionnement général de ce type de cellule photoélectrochimique est présenté par les figures 1-4. L'effet photoélectrique a lieu dans un colorant de choix adapté dont on applique une couche monomoléculaire sur la surface d'un semi-conducteur. Après absorption d'un photon par une molécule du colorant, celui-ci injecte un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur. Pour empêcher la recombinaison de l'électron injecté avec la molécule de colorant ionisée, un médiateur redox (R/R<sup>-</sup>) remet la molécule de colorant en quelque 10 ns dans l'état initial neutre. L'électron recherche son chemin par l'intermédiaire du circuit extérieur et y accomplit le travail électrique. Le circuit est finalement bouclé par une réduction en R<sup>-</sup> du médiateur oxydé par le colorant (et diffusé vers la contre-électrode) du médiateur R sur la contre-électrode, avant qu'il ne rediffuse vers la couche de colorant.

La fabrication de ces cellules à colorant en laboratoire est relativement simple: un film poreux de TiO<sub>2</sub> nanocristallin (figure 5) appliqué sur le verre conducteur est imprégné du colorant en solution au moyen de la technique sol-gel, et est ensuite couvert par une contre-électrode elle aussi enduite d'une couche conductrice et en outre d'un catalyseur; finalement, l'espace entre ces électrodes est occupé par un électrolyte qui contient le médiateur redox. La figure 6 montre une cellule typique fabriquée en laboratoire, la figure 7 la courbe caractéristique, et la figure 8 le comportement en longue durée d'une telle cellule.

# SIEMENS

## instabus EIB

### Kreativ, flexibel, und alles mit Programm!

Die Gebäudesystemtechnik mit dem instabus EIB ist genau richtig für Planer, die gerne up-to-date arbeiten und Spass an neuen Systemen haben.

Ganz gleich, ob Ihr Kunde einen Installationsplan für Wohn- oder Zweckbauten möchte, der instabus EIB erleichtert und beschleunigt die Planung erheblich.

Denn die Gebäudesystemtechnik von Siemens ist flexibel und übersichtlich. Das bedeutet mehr Raum für Kreativität und universellen Einsatz bei weniger Zeitaufwand.

Auch durch die spezielle Software. Das Programm funktioniert auf jedem AT-kompatiblen PC oder Laptop und führt Sie schnell und fehlerfrei durch die komplette Elektroinstallation.

Sie sehen, mit dem instabus EIB sind alle Vorteile auf Ihrer Seite: Als zeitsparendes Steuerbus-

system profiliert es Sie als unverzichtbaren Know-how-Träger und verschafft Ihnen neuen beruflichen Perspektiven.

Und das nötige Wissen? Dafür haben wir bereits gesorgt. Näheres erfahren Sie aus unserer instabus EIB-Dokumentation.

Alles von Siemens. Denn mit unserem Know-how in der Gebäudesystemtechnik wurden wir zum Innovator des Europäischen Installations Bus **EIB**.

Interesse geweckt? Dann senden Sie den Coupon schnell an uns retour oder rufen Sie uns an. Wir freuen uns!

Siemens Schweiz AG  
Installationstechnik VPI  
Postfach  
8047 Zürich  
Tel. 01/495 49 62  
Fax 01/495 55 02



Antriebs-, Schalt- und  
Installationstechnik von  
Siemens

**Fax-Antwort unter 01/495 55 02 an Siemens Schweiz AG**

Wir sind am Einstieg mit dem instabus EIB interessiert. Bitte senden Sie uns Ihre Dokumentation.

Name/Vorname \_\_\_\_\_

Firma \_\_\_\_\_

Abteilung \_\_\_\_\_

Strasse/Nr. \_\_\_\_\_

PLZ/Ort \_\_\_\_\_

